

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

*attach
#3*

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07171849 A**

(43) Date of publication of application: **11.07.95**

(51) Int. Cl. **B29C 43/24**
// B29K 23:00
B29L 7:00

(21) Application number: **05320341**

(22) Date of filing: **20.12.93**

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

(72) Inventor: **TSURUOKA MASAYUKI**
NAKAGAWA SUSUMU

**(54) PRODUCTION OF PROPYLENE POLYMER
RESIN FILM OR SHEET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a film or sheet reduced in thickness irregularity, having flexibility and useful as a civil engineering building material or an interior skin material for a car by a method wherein a required additive component is added to and mixed with a specific propylene polymer resin and the resulting mixture is subjected to calender molding.

CONSTITUTION: A propylene polymer resin film or sheet is produced by a method wherein a required additive component is added to and mixed with a propylene polymer resin of which the intrinsic viscosity η measured in decalin at 135°C is 0.5-10l/g and the boiling η -heptane insoluble component is 10-90wt.% and the resulting mixture is subjected to calender molding. When the

intrinsic viscosity η of the propylene polymer resin used as a material is below 0.5 dl/g, dynamical characteristics are insufficient and, when the intrinsic viscosity exceeds 10l/g, molding processability is lowered. When the boiling n-heptane insoluble component is out of the range of 10-90wt.%, the purpose is not sufficiently achieved.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-171849

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 C 43/24

7365-4F

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 7:00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-320341

(22) 出願日 平成5年(1993)12月20日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 鶴岡 雅之

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 中川 将

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体樹脂フィルム又はシートの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 温度135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~10dl/gで、沸騰n-ヘプタン不溶成分量が10~90重量%のプロピレン系重合体樹脂に、所要の添加成分を加えて混合し、カレンダー成形することによりフィルムを製造する。

【効果】 特定の性状のプロピレン系重合体を用いてカレンダー成形することにより厚さむらが小さく、かつ軟質ポリ塩化ビニルフィルムに匹敵する柔軟性をもつフィルムが得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~10dl/gで、沸騰n-ヘプタン不溶成分量が10~90重量%のプロピレン系重合体樹脂に、所要の添加成分を加えて混合し、カレンダー成形することを特徴とするプロピレン系重合体樹脂フィルム又はシートの製造方法。

【請求項2】 プロピレン系重合体樹脂が、その30℃におけるパルスNMRで測定したゴム成分の μs で表わした緩和時間を $T_{2H}^R(30)$ 、80℃における緩和時間

を $T_{2H}^R(80)$ 、沸騰n-ヘプタン不溶成分量をWとしたときに、式

$$T_{2H}^R(80) \leq 670 - 2.2W$$

及び

$$T_{2H}^R(80) / T_{2H}^R(30) \leq 8.8 + 0.086W$$

の関係を満たすものである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は厚さむらが小さく、かつ軟質ポリ塩化ビニル成形体のような柔軟性を有し、土木建材や自動車用内装表皮材などとして有用なプロピレン系重合体樹脂のフィルム又はシートを得るための製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カレンダー成形法は、2本以上のロール間で樹脂を圧延して、一定の厚みを有するフィルムやシートを連続的に成形する方法であって、通常の押出成形法に比べて、生産能力が大きいために安価なフィルムやシートを市場へ大量に供給できる上、厚み精度がよく、シートに巻き瘤が発生しにくいなどの長所を有している。このようなカレンダー成形法には、従来主として軟質ポリ塩化ビニルが成形用樹脂として用いられ、この軟質ポリ塩化ビニルから得られたレザー、シート、フィルムなどに広く用いられているが、近年、可塑剤の毒性問題や廃棄物焼却時の有毒ガス発生の問題などから、他の材料に転換することが迫られている。

【0003】 他方、従来のポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂は、前記のような問題点がなく、かつ優れた物理的、化学的性質を有することから、広範囲の分野に使用されている。しかしながら、これらの樹脂は、軟質ポリ塩化ビニルのような柔軟性はなく、カレンダー成形法によって成形しようとすると、得られるシートやフィルムに厚さむらを生じる上、外観不良となりやすいという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような欠点を克服し、厚さむらが小さく、かつ軟質ポリ塩化ビニル成形体のような柔軟性を有し、土木建材や自動車用内装表皮材などとして有用なプロピレン系重合体樹脂のフィルム又はシートをカレンダー成形により得ることを

2

目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、軟質ポリ塩化ビニルに代わる他の重合体を材料としてカレンダー成形によりフィルム又はシートを得る方法について種々研究を重ねた結果、特定の性状を有するプロピレン系重合体樹脂を用いることにより、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

10 【0006】 すなわち、本発明は、温度135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~10dl/gで、沸騰n-ヘプタン不溶成分量が10~90重量%の範囲にあるプロピレン系重合体樹脂に、所要の添加成分を加えて混合し、カレンダー成形することを特徴とするプロピレン系重合体樹脂フィルム又はシートの製造方法を提供するものである。

20 【0007】 本発明方法において素材として用いられるプロピレン系重合体樹脂は、温度135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~10dl/g、好ましくは1.0~9.0dl/gの範囲にあることが必要である。この極限粘度 $[\eta]$ が0.5dl/g未満では力学的特性が不十分であるし、10dl/gを超えると成形加工性が低下する。また、沸騰n-ヘプタン不溶成分量(W)が10~90重量%、好ましくは20~90重量%の範囲にあることが必要である。この不溶成分量が上記範囲を逸脱すると本発明の目的が十分に達せられない。この不溶成分量(W)は、ソックスレー抽出試験器を用い、沸騰n-ヘプタンで6時間抽出した後の抽出残分を沸騰n-ヘプタン不溶成分として、その重量分率で表した値である。

30 【0008】 さらに、このプロピレン系重合体樹脂は、パルスNMRで測定したゴム成分の緩和時間の温度30℃における測定値を $T_{2H}^R(30)$ (μs)、80℃における測定値を $T_{2H}^R(80)$ (μs)、沸騰n-ヘプタン不溶成分量をWとしたとき、式

$$T_{2H}^R(80) \leq 670 - 2.2 \times W$$

及び

$$T_{2H}^R(80) / T_{2H}^R(30) \leq 8.8 + 0.086 \times W$$

40 の関係を満たすを満たすものが好ましい。上記の関係が満たされない場合には、軟質塩化ビニル樹脂を用いた場合に匹敵するものが得られない。

【0009】 上記のパルスNMRによるゴム成分の緩和時間(T_{2H}^R)の測定法については、日本ブルカー

(株)製、CXP-90NMR装置を用い、測定周波数90.1MHzにて観測核を 1H として、測定パルス系列をソリッドエコー法により測定した。観測パルス幅を2.0 μs 、FID(自由誘導減衰)観測後次ぎのパルスを与えるまでの待ち時間を5秒とし積算回数は300回とした。なお、FIDは次の方法により解析した。

50

3

【0010】(1) 温度30℃でのFID解析方法
上記測定方法で測定したFID: $M_{exp}(t)$ を、以下の式で計算される $M_{cal}(t)$ に対して改定マルカート法を用いた非線型最小二乗法により最適化した。

$$M_{cal}(t) = Mo^{C+G} \exp \left[\left(t / T_{2H}^{C+G} \right)^2 / 2 \right] + Mo^R \exp \left(t / T_{2H}^R \right)$$

なお、添字のR、G、Cはそれぞれゴムの分子性を示す非晶成分、ガラス状非晶成分及び結晶成分を示す。また、最適化は変数として Mo^{C+G} 、 Mo^R 、 T_{2H}^{C+G} 、 T_{2H}^R を用い、初期値として $T_{2H}^R > 3 T_{2H}^{C+G}$ 、 $1 \mu s < T_{2H}^{C+G} < 15 \mu s$ なる値を用いた。

【0011】(2) 温度80℃でのFIDの解析方法
 $M_{exp}(t)$ を以下の式で計算される $M_{cal}(t)$ に対して改訂マルカート法を用いた非線型最小二乗法により最適化する。

$$M_{cal}(t) = Mo^C \exp \left[\left(t / T_{2H}^C \right)^2 / 2 \right] + Mo^G \exp \left(t / T_{2H}^G \right) + Mo^R \exp \left(t / T_{2H}^R \right)$$

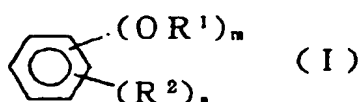
なお、添字は上記と同じであり、また最適化における変数として Mo^C 、 Mo^R 、 Mo^G 、 T_{2H}^C 、 T_{2H}^G 、 T_{2H}^R を用いた。

【0012】本発明方法において用いられるプロピレン系重合体樹脂は、プロピレンの単独重合体でもよい、またプロピレンを主体とし、これと4モル%までの他の α -オレフィンとの共重合体でもよい。

【0013】上記のプロピレンの単独重合体やプロピレンを主体とした他の α -オレフィンとの共重合体は、

(A) (イ) マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体から成る固体触媒成分、及び必要に応じて用いられる (ロ) 結晶性ポリオレフィンから成る固体成分と、(B) 有機アルミニウム化合物と、(C) 一般式

【化1】



【式中の R^1 は炭素数1~20のアルキル基、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基、 m は1~6の整数、 n は0又は1~(6-m)の整数であり、 OR^1 が複数ある場合は OR^1 は同じでも異なってもよく、 R^2 が複数ある場合は各 R^2 は同じでも異なってもよい】で表わされるアルコキシ基含有芳香族化合物と、必要に応じて用いられる (D) 電子供与性化合物とから成る重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合又はプロピレンと、4モル%までの他の α -オレフィンとを共重合させることにより、製造することができる。

【0014】上記 (A) 固体成分は、(イ) 成分のマグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体から成る固体触媒成分と、必要に応じて用いられる (ロ) 成分の結晶性ポリオレフィンとから構成されている。(イ) 成分の固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲ

4

ン原子及び電子供与体を必須成分とするものであって、マグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体とを接触させることによって調製することができる。なお、この場合、ハロゲン原子は、ハロゲン化物としてマグネシウム化合物及び／又はチタン化合物などに含まれる。

【0015】該マグネシウム化合物としては、例えばマグネシウムクロリドなどのマグネシウムジハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、あるいは有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物などとの反応物などを挙げることができるが、これらの中でマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適である。またこれらのマグネシウム化合物は1種だけで用いてもよく、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。
【0016】また、マグネシウム化合物として、金属マグネシウムとハロゲンとアルコールとの反応生成物を用いることもできる。この際用いられる金属マグネシウムは特に制限はなく、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状などのものを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に制限はないが、表面に酸化マグネシウムなどの被膜が生成されていないものが好ましい。

【0017】さらに、アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素数1~6の低級アルコールを用いることが好ましく、特に、エタノールは触媒性能の発現を著しく向上させる固体触媒成分を与えるので好適である。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウムが形成されるので、含水量が1重量%以下、特に2000ppm以下のアルコールを用いることが好ましく、水分は少なければ少ないほど有利である。

【0018】ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の種類に制限はなく、ハロゲン原子をその分子中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。これらの状態、形状、粒度などは特に制限されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒(例えば、エタノール)中の溶液の形で用いることができる。

【0019】アルコールの使用量は、金属マグネシウム

5

1モルに対して通常2~100モル、好ましくは5~50モルの範囲で選ばれる。アルコール量が多すぎると、モルフォロジーの良好なマグネシウム化合物が得られにくい傾向がみられ、少ない場合は、金属マグネシウムとの反応がスムーズに行われなくなるおそれがある。

【0020】ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物は通常、金属マグネシウム1モルに対して、0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上の割合で用いられる。0.0001グラム原子未満では、得られたマグネシウム化合物を粉砕することなく用いた場合、担持量、活性、立体規則性、生成ポリマーのモルフォロジーなどが低下し、粉砕処理が不可欠なものとなり好ましくない。また、ハロゲンの使用量を適宜選択することにより、得られるマグネシウム化合物の粒径を任意にコントロールすることが可能である。

【0021】金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲンとを、還流下で、水素ガスの発生が認められなくなるまで、通常約20~30時間反応させて所望のマグネシウム化合物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲンとしてヨウ素を用いる場合には、アルコール中に金属マグネシウム及び固体状のヨウ素を投入したのち、加熱し還流する方法、アルコール中に金属マグネシウム及びヨウ素のアルコール溶液を滴下投入後加熱し還流する方法、金属マグネシウムを含むアルコール溶液を加熱しつつヨウ素のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、例えば窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で、場合により不活性有機溶液（例えば、n-ヘキサンなどの飽和炭化水素）を用いて行うことが好ましい。金属マグネシウム、アルコール、ハロゲンの投入については、最初からそれぞれ全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。

【0022】このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。さらには、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲンの飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、操作の煩雑さを考えると通常5~10回が好適である。また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよいことは言うまでもない。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去したのち、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すということも可能で

6

ある。

【0023】こうして得たマグネシウム化合物を、次の固体触媒成分の調製に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また別後へブタンなどの不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られたマグネシウム化合物は、粉砕あるいは粒度分布をそろえるための分級操作をすることなく次工程に用いることができる。

【0024】また、該チタン化合物としては、例えば10
 トラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、n-ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ-n-ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ-n-ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。またこれらのチタン化合物は1種だけで用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0025】さらに、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられるが、これらのハロゲン原子は通常ハロゲン化物としてマグネシウム化合物及び／又はチタン化合物などに含まれて用いられる。

【0026】また、電子供与体としては、後述の(D)成分の電子供与性化合物として例示するものを用いることができる。

40 (イ) 固体触媒成分の調製は、公知の方法（特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報、特開昭56-166205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報）で行うことができる。

【0027】このようにして調製された(イ)固体触媒成分の組成は通常、マグネシウム／チタン原子比が2~100、ハロゲン／チタン原子比が5~100、電子供与体／チタンモル比が0.1~10の範囲にある。

50

7

【0028】また、(A) 固体成分の調製において必要に応じて用いられる(ロ)成分の結晶性ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~10の α -オレフィンから得られる結晶性ポリオレフィンが挙げられる。この結晶性ポリオレフィンは、

(1) 前記(イ)固体触媒成分と有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いられる電子供与性化合物とを組み合わせたものの存在下に、オレフィンを予備重合させる方法(予備重合法)、(2) 粒径の揃った結晶性ポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性パウダーに、前記(イ)固体触媒成分と必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物と電子供与性化合物(融点100℃以上)とを分散させる方法(分散法)、(3) 上記(1)の方法と(2)の方法とを組み合わせる方法などを用いることにより得ることができる。

【0029】上記(1)の予備重合法においては、アルミニウム/チタン原子比は通常0.1~100、好ましくは0.5~5の範囲で選ばれ、また電子供与化合物/チタンのモル比は0~50、好ましくは0.1~2の範囲で選ばれる。

【0030】(A) 固体成分における、(イ)固体触媒成分と(ロ)結晶性ポリオレフィンとの割合については、(イ)成分に対する(ロ)成分の重量比が通常、0.33~200、好ましくは0.10~50の範囲になるように選ばれる。

【0031】次に、(B)成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式

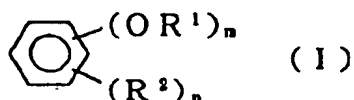


【式中、 R^3 は炭素数3~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基、Xはハロゲン原子、pは1~3の数である】で表わされる化合物を挙げることができる。例えば、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセキスハライドなどを好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物は1種だけで用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】本発明における重合触媒においては、

(C)成分として、一般式

【化2】



8

【式中の R^1 は炭素数1~20のアルキル基、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基、mは1~6の整数、nは0又は1~(6-m)の整数であり、 OR^1 が複数ある場合は各 OR^1 は同じでも異なってもよく、 R^2 が複数ある場合は各 R^2 は同じでも異なってもよい】で表わされるアルコキシ基含有芳香族化合物が用いられる。

【0033】このアルコキシ基含有芳香族化合物の具体例としては、m-メトキシトルエン；o-メトキシフェノール；m-メトキシフェノール；2-メトキシ-4-メチルフェノール；ビニルアニソール；p-(1-プロペニル)アニソール；p-アリルアニソール；1,3-ビス(p-メトキシフェニル)-1-ペンテン；5-アリル-2-メトキシフェノール；4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール；メトキシベンジルアルコール；ニトロアニソール；ニトロフェネートールなどのモノアルコキシ化合物、o-ジメトキシベンゼン、m-ジメトキシベンゼン；p-ジメトキシベンゼン；3,4-ジメトキシトルエン；2,6-ジメトキシフェノール；1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼンなどのジアルコキシ化合物、1,3,5-トリメトキシベンゼン；5-アリル-1,2,3-トリメトキシベンゼン；5-アリル-1,2,4-トリメトキシベンゼン；1,2,3-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン；1,2,4-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン；1,2,3-トリメトキシベンゼン；1,2,4-トリメトキシベンゼンなどのトリアルコキシ化合物などが挙げられるが、これらの中でジアルコキシ化合物及びトリアルコキシ化合物が好適である。これらのアルコキシ基含有芳香族化合物は1種だけ用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】さらに、この触媒には、必要に応じ(D)成分として電子供与性化合物が用いられる。この電子供与性化合物は、酸素、窒素、リン、イオウ、ケイ素などを含有する化合物であり、基本的にはプロピレンの重合において、規則性の向上性能を有するものが考えられる。

【0035】このような電子供与性化合物としては、例えば、有機ケイ素化合物、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エステル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類、酸アミド類、アルデヒド類、有機酸類、アゾ化合物などを挙げることができる。

【0036】例えば、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジベンジルメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシランなどの有機ケイ

素化合物、モノメチルフタレート、モノエチルフタレート、モノプロピルフタレート、モノブチルフタレート、モノイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、モノメチルテレフタレート、モノエチルテレフタレート、モノプロピルテレフタレート、モノブチルテレフタレート、モノイソブチルテレフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、メチルエチルフタレート、メチルイソブチルフタレート、メチルプロピルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、プロピルイソブチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、メチルエチルテレフタレート、メチルイソブチルテレフタレート、メチルプロピルテレフタレート、エチルブチルテレフタレート、エチルイソブチルテレフタレート、エチルプロピルテレフタレート、プロピルイソブチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジプロピルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、メチルエチルイソフタレート、メチルイソブチルイソフタレート、メチルプロピルイソフタレート、エチルブチルイソフタレート、エチルイソブチルイソフタレート、エチルプロピルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸エステル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ピバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチルなどのモノエステル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどのエステル類、安息香酸、p-オキシ安息香酸などの有機酸類、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸などの酸無水物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどのケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、トルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒドなどのアルデヒド類、アセチルクロリド、アセチルブロミド、プロピオニルクロリド、ブチル

クロリド、イソブチルクロリド、2-メチルプロピオニルクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ベンジルカルボニルクロリド、ジクロヘキサンカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタンジオレイルジクロリド、ヘキサンジオレイルジクロリド、シクロヘキサンジカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルブロミド、メチルベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどの酸ハロゲン化物類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、イソプロピルメチルエーテル、イソプロピルエチルエーテル、t-ブチルエチルエーテル、t-ブチル-n-プロピルエーテル、t-ブチル-n-ブチルエーテル、t-アミルメチルエーテル、t-アミルエチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-エチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルペンタン)などのアゾ結合に立体障害置換基が結合してなるアゾ化合物などが挙げられる。

【0037】これらの中で有機ケイ素化合物、エステル類、ケトン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類が好ましく、特に、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどの有機ケイ素化合物、ジ-n-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸のアルキルエステルなどが好適である。これらの電子供与性化合物は1種だけで用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】この重合触媒における各成分の使用量については、(A) 固体成分はチタン原子に換算して反応容積1リットル当たり、通常0.0005~1モルの範囲になるような量が用いられる。また、(B) 有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子の比が、通常1~3000、好ましくは40~800になるような量が用いられ、この量が前記範囲を逸脱すると触媒活性

11

が不十分になるおそれがある。さらに、(C) アルコキシ基含有芳香族化合物は (A) 固体成分中のチタン原子に対するモル比が通常、0.01~500、好ましくは1~300になるような割合で用いられ、この量が0.01未満では生成ポリマーの物性が低下するおそれがあり、500を超えると触媒活性が不十分になるおそれがある。

【0039】本発明方法で基剤として用いられる (1) プロピレンの単独重合体やプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体は、前記した重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合又はプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させることにより製造することができる。この際用いられる他の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1などが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】重合形式としては、特に制限はなく、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合、懸濁重合などが用いられる。気相重合により重合を行う場合の重合条件については、重合圧力は通常10~45 kg/cm²、好ましくは20~30 kg/cm²、重合温度は通常40~90℃、好ましくは60~75℃の範囲で適宜選ばれる。重合体の分子量調節は、公知の手段、例えば、重合器中の水素濃度を調節することにより行うことができる。重合時間は原料モノマーの種類や反応温度によって左右され、一概に定めることはできないが、5分~10時間程度で十分である。なお、重合体の分子量の調節は、得られた重合体を、有機過酸化物の存在下に溶解混練することによっても行うこともできる。

【0041】重合に際しては、重合触媒を構成する各成分、すなわち、(A)~(D)成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちに原料モノマーを導入し、重合を開始してもよいし、接触後0.2~3時間程度熟成させたのち、原料モノマーを導入してもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒や原料モノマーのオレフィンなどに懸濁して供給することができる。

【0042】本発明方法で用いられる原料重合体の、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれる未反応モノマーなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよい。また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全に未反応モノマーを分離したのち、ペレット化することもできる。

【0043】このようにして得られたプロピレン単独重

12

合体やプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体は、それぞれ単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0044】重合形式としては、特に制限はなく、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合、懸濁重合などが用いられる。

【0045】気相重合により重合を行う場合、プロピレンの単独重合段階については、重合圧力は通常10~45 kg/cm²、好ましくは20~30 kg/cm²、重合温度は通常40~90℃、好ましくは60~75℃の範囲で適宜選ばれる。重合体の分子量調節は、公知の手段、例えば、重合器中の水素濃度を調節することにより行うことができる。重合時間は5分~10時間程度で適宜選ばれる。

【0046】重合に際しては、重合触媒を構成する各成分、すなわち、前記(A)~(D)成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちに原料モノマーを導入し、重合を開始してもよいし、接触後0.2~3時間程度熟成させたのち、原料モノマーを導入してもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒原料モノマーのオレフィンなどに懸濁して供給することができる。

【0047】重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれる未反応モノマーなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよい。また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全に未反応モノマーを分離したのち、ペレット化することもできる。

【0048】本発明方法においては、プロピレン系重合体樹脂、すなわちプロピレンの単独重合体及び/又はプロピレンと4モル%までの他の α -オレフィンとの共重合体を、有機過酸化物の存在下に溶解混練してその分子量を任意に調節することができる。溶解混練を行うに当り、プロピレン系重合体樹脂と有機過酸化物とを混合するが、その混合方法については特に制限はなく、例えばブレンダーやミキサーなどの混合機を用いて機械的に混合する方法、有機過酸化物を適当な溶剤に溶解させてプロピレン系重合体樹脂に付着させ、乾燥後溶剤を除去することによって混合する方法などを用いることができる。

【0049】溶解混練温度は、プロピレン系重合体樹脂の溶解温度以上でかつ有機過酸化物の分解温度以上の温度が採用される。しかし、加熱温度が高すぎるとプロピレン系重合体の熱劣化を招く。一般に溶解温度は170~300℃、好ましくは180~250℃の範囲で選ばれる。

【0050】この有機過酸化物の種類については特に制

13

限はなく、公知のもの、例えばメチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、イソブチルパーオキシド、アセチルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシドイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、1,1-*t*-ブチルパーオキシドシクロヘキサンなどのパーオキシドケタール類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーカーボネート類などが挙げられる。

【0051】これらの有機過酸化物の使用量は、得られるプロピレン系重合体のメルトインデックスの設定値などによって異なり、一概に定めることはできないが、通常プロピレン系重合体100重量部に対して0.001~1.0重量部、好ましくは0.01~0.5重量部の範囲で選ばれる。

【0052】このようにして、有機過酸化物との熔融混練により得られたプロピレン系重合体のメルトインデックスは、通常0.1~100g/10分の範囲である。

【0053】本発明成形体の基材として用いられる前記プロピレン系重合体には、所望により各種添加成分、例えば軟質エラストマー、変性ポリオレフィン、各種安定剤、無機又は有機充てん剤、さらには他の耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、塩素捕捉剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、有機系難燃剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを配合することができる。

【0054】前記軟質エラストマーとしては、例えばスチレン系共重合エラストマー、 α -オレフィン共重合エラストマー、エチレン-不飽和カルボン酸- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、アクリロニトリル系共重合エラストマーなどが挙げられる。変性ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン化合物共重合体(例えばEPDMなど)、エチレン-芳香族モノビニル化合物-共役ジエン化合物共重合ゴムなどのポリオレフィンを、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル、マレイン酸モノメチルなどの不飽和カルボン酸のエステル、アクリル酸アミド、マレイン酸モノアミドなどの不飽和カルボン酸のアミド、マレイミド、*N*-ブチルマレイミドなどの不飽和カルボン酸のイミドなどを用いて化学変性したものが挙げられる。この化学変性方法としては、例えば該ポリオレフィンを適当な溶媒中において、ベンゾイルパーオキシドなどのラジカル発生剤を用いて、前記不飽和カルボン酸やその誘導

14

体と反応させる方法などを用いることができる。

【0055】また、各種安定剤としては、例えばフェノール系安定剤、有機ホスファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、高級脂肪酸金属塩などを用いることができる。フェノール系安定剤としては、従来公知のもの、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-5-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、スチレン化混合クレゾール、*d*1- α -トコフェロール、*t*-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-*t*-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)

15

プロピオネート]メタン、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)ニッケル、ビス[3,3-ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オキサミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス[4-[2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ)]エトキシフェニル]プロパン及びステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネートなどの β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらの中で、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)及びテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが好適である。

【0056】また有機ホスファイト系安定剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステリデシルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジ(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、テトラトリデシル-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)-ジホスファイト、4,4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト(ただし、アルキルは炭素数12~15程度)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ビフェニル)ホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒ

16

ドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンオールジホスファイト、ヘキサトリデシル-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)]ホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト及びフェニルビスフェノール-A-ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。これらの中で、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト及びテトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイトが好ましく、特にトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトが好適である。

【0057】有機チオエーテル系安定剤としては、ジアルキルチオジプロピオネート及びアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルを用いることが好ましい。ここで使用されるジアルキルチオジプロピオネートとしては、炭素数6~20のアルキル基を有するジアルキルチオジプロピオネートが好ましく、またアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルとしては、炭素数4~20のアルキル基を有するアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルが好ましい。この場合に多価アルコールエステルを構成する多価アルコールの例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びトリシヒドロキシエチルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

【0058】このようなジアルキルチオジプロピオネートとしては、例えばジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート及びジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げることができ、一方、アルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルとしては、例えばグリセリントリブチルチオプロピオネート、グリセリントリオクチルチオプロピオネート、グリ

10

20

30

40

50

17

セリントリラウリルチオプロピオネート、グリセリントリスチアリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリブチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリオクチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリラウリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリスチアリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラブチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラオクチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラステアリルチオプロピオネートなどを挙げることができる。これらの中で、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネートが好適である。

【0059】ヒンダードアミン系安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス-(1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、ビス-(*N*-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 1'-((1, 2-エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、(ミックス2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックス1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエチル]-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエチル]-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、*N*, *N'*-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[*N*-ブチル-*N*-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ポリ

18

[6-*N*-モルホルル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミド]、*N*, *N'*-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジプロモエタンとの縮合物、[*N*-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]プロピオンアミドなどを挙げることができる。

【0060】これらのヒンダードアミン系安定剤の中で、特にコハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、1, 1'-((1, 2-エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、(ミックス2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックス1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエチル]-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエチル]-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、*N*, *N'*-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[*N*-ブチル-*N*-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ポリ

19

6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] プロピオンアミドが好適である。

【0061】高級脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、モンタン酸などの高級脂肪酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩さらにはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩などが用いられる。具体的には、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、アラキジン酸バリウム、ベヘニン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カリウム、モンタン酸カリウムなどが挙げられる。

【0062】また、無機系充てん剤としては、例えば球状フィラー、板状フィラー、繊維状フィラー、無機系難燃剤などがある。球状フィラーとしては、例えば炭酸カルシウム、カオリン（ケイ酸アルミニウム）、シリカ、パーライト、シラスパルーン、セリサイト、ケイソウ土、亜硫酸カルシウム、焼成アルミナ、ケイ酸カルシウムなどが、板状フィラーとしては、例えばタルクやマイカなどが、繊維状フィラーとしては、例えばウオラストナイトのような針状のもの、マグネシウムオキシサルフェイト、チタン酸カリウム繊維、繊維状炭酸カルシウム

のような繊維状のもの、さらには、ガラス繊維のような完全に繊維状のものなどが挙げられ、無機系難燃剤としては、例えば水和アルミニウム、水和石膏、ホウ酸亜鉛、ホウ酸バリウム、ホウ砂、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、明ばん石、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

【0063】一方、有機充てん剤としては、例えば木粉や木綿粉などの木質粒子、モミ殻粉末、架橋ゴム粉末、プラスチック粉末などが挙げられる。

【0064】本発明方法は、基材の前記プロピレン系重合体に所望に応じて各種添加成分を配合したものを、従来公知のカレンダー成形装置を用いて成形することにより行うことができる。成形装置としては、例えば直列型、L型、逆L型、Z型など、いずれも用いることができるし、また、成形条件としては、通常樹脂温度170～300℃、好ましくは180～270℃、ロール温度130～300℃、好ましくは150～270℃などである。さらに、成形する際、ロールに紙や布などを送り、人口レザーや防水布、各種ラミネート製品を作製することもできる。

20

【0065】

【発明の効果】本発明によると、特定の性状のプロピレン系重合体を用いることにより、厚さむらが小さく、かつ軟質ポリ塩化ビニル成形体のような柔軟性を有するカレンダー成形体が容易に得られる。本発明のプロピレン系重合体から成るカレンダー成形体は、例えばタイル、壁紙、防水布などの土木建材や、自動車用内装皮材などとして好適に用いられる。

【0066】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0067】参考例1

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルのかきまぜ機付きガラス反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、これにエタノール約2430g、ヨウ素16g及び金属マグネシウム160gを仕込み、かきまぜながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物を得た。

【0068】(2) 固体触媒成分(A)の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積5リットルのガラス製反応器に、上記(1)で得られたマグネシウム化合物(粉碎していないもの)160g、精製ヘプタン800ml、四塩化ケイ素24ml及びフタル酸ジエチル23mlを仕込み、系内を80℃に保ち、かきまぜながら四塩化チタン770mlを加えて110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して90℃の精製ヘプタンを洗浄した。さらに、四塩化チタン1220mlを加え、110℃で2時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分(A)を得た。

【0069】(3) 気相重合

内容積200リットルの重合槽に、上記(2)で得られた固体触媒成分(A)6.0g/時間、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)0.2mol/時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン(ADMB)0.012mol/時間、ジフェニルジメトキシシラン(DPDMS)0.006mol/時間、プロピレン37kg/時間で供給し、70℃、28kg/cm²Gで重合を行い、また、ポリマーの極限粘度[η](135℃デカリン中)が2.03dl/gになるように水素供給量を調整した。なお、この際の重合槽1でのポリマー生成量は30kg/時間であった。また、ポリマーの沸騰n-ヘプタン不溶成分量は55.1重量%であった。また、T_{2H}^R(30)は44、T_{2H}^R(80)は530であった。

【0070】得られたポリプロピレンパウダーに酸化防止剤、熱安定剤、塩素捕捉剤を添加して混合したのち、

50 40mmφ押出機で押出して、メルトインデックス(M

21

I) が 2.2 g/10 分のペレットを得た。

【0071】実施例 1

上記参考例 1 で得られたペレットを用い、カレンダー成形機〔径 200 mm × 長さ 700 mm 複合型 6 本カレンダー（日本ロール社製）〕にてロール配列を逆 L 型 4 本配列として、樹脂温度 200℃、第 1 ロール温度 175℃、第 2 ロール温度 175℃、第 3 ロール温度 175℃、第 4 ロール温度 175℃、冷却ロール温度 30℃、巻き取り速度 30 m/秒の条件で、厚さ 0.5 mm のシートを成形した。その結果、カレンダー成形性、シート外観などは良好であった。

【0072】参考例 2

(1) 気相重合

実施例 1 において、前段の重合槽への水素の供給を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様に気相重合を行い、極限粘度 $[\eta]$ (135℃デカリン中) が 4.27 dl/g のポリプロピレンを得た。また、このポリプロピレンの沸騰 n-ヘプタン不溶成分量は 62.4 重量% であった。また、 T_{2H}^R (30) は 41.9、 T_{2H}^R (80) は 520 であった。

【0073】得られたポリプロピレンパウダーに、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサンを混合し、さらに酸化防止剤、熱安定剤、塩素捕捉剤を添加して混合したのち、40 mm φ 押出機で押出して、MI が 2.4 g/10 分のペレットを得た。

【0074】実施例 2

上記参考例 2 で得られたペレットを用い、カレンダー成形機〔径 200 mm × 長さ 700 mm 複合型 6 本カレンダー（日本ロール社製）〕にてロール配列逆 L 型 4 本配列として、樹脂温度 200℃、第 1 ロール温度 175℃、第 2 ロール温度 175℃、第 3 ロール温度 175℃、第 4 ロール温度 175℃、冷却ロール温度 30℃、

22

巻き取り速度 30 m/秒の条件で、厚さ 0.5 mm のシートを成形した。その結果、カレンダー成形性、シート外観などは良好であった。

【0075】比較例 1

実施例 1 において、ADMB を供給しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に実施して、極限粘度 $[\eta]$ (135℃デカリン中) が 2.13 dl/g のポリプロピレンを得た。このものの沸騰 n-ヘプタン不溶成分量は 92.3 重量% であった。このポリプロピレンを用いて、実施例 1 と同様にシート成形を試みたが、バンク成形が不良であり、またドローダウンが起こりシートを得ることができなかった。また、このものの T_{2H}^R (30) は 26.8、 T_{2H}^R (80) は 486 であった。

【0076】比較例 2

ポリプロピレン系軟質樹脂（商品名：三菱油化 SPX 9830）を用い、実施例 1 と同様にシート成形体を試みたが、バンク形成が不良であり、またロールからの剥離性不良でシートを得ることができなかった。

【0077】比較例 3

20 架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー（商品名：三井石油化学ミラストマー 5030B）を用い、実施例 1 と同様にシート成形を試みたが、バンク形成が不良でまた、厚みむらがあり、巻瘤のある寸法精度不良の製品が得られた。

【0078】参考例 3

参考例 1 の (3) におけるトリイソブチルアルミニウム 0.2 モル/時間をトリエチルアルミニウム 0.2 モル/時間に変え、他は同様にシートを調製した。このものは、沸騰 n-ヘプタン不溶成分量 64.9、極限粘度 3.43、 T_{2H}^R (30) 34.0、 T_{2H}^R (80) 560 であった。